Zur Frage der flüssigen Kristalle
bei stereoisomeren Zimtsäuren.

Auszug

aus der **Rostocker Inaugural-Dissertation**

von **Fritz Wodarg**

geb. am 14. VIII. 1896 in Zarrentin i. Pom.

Referent: **Prof. Dr. R. Stoermer.**

Rostock 1925.

Das Auftreten von flüssigen Kristallen bei der p-Methoxyzimtsäure war von van Romburgh (Verh. d. Akad. d. Wissenschaften, Amsterdam 1900) festgestellt. Die Alloform dieser Säure erwies sich nach den Untersuchungen von Stoermer (B. 44, 639, 1911) als nicht flüssig kristallin.

Aufgabe dieser Arbeit war es, das Auftreten von flüssigen Kristallen bei homologen stereoisomeren Zimtsäuren und ihren Derivaten zu untersuchen.

Es zeigte sich, daß nur die homologen Säuren mit unverzweigtem Alkyl, p-Äthoxyzimtsäure, p-Propyloxyzimtsäure und p-Butyloxyzimtsäure flüssig kristallin sind und daß das Existenzgebiet der fl. kr. Phase mit der Verlängerung der Kette wächst. Alle Derivate (Amide, Anisidide. Toluidide, Methyl- und Äthylester) und auch die zugehörigen Alloformen zeigten keine fl. Kristalie.

Dagegen wiesen die p-Anisolazophenylester der stabilen Säuren und der Alloformen eine fl. kr. Phase mit sehr großem Existenzgebiet auf.

p-Isobutyloxyzimtsäure und p-Benzyloxyzimtsäure sind nicht fl. kristallin, p-Cetyloxyzimtsäure schmilzt unter Zersetzung, ohne fl. Kristalle erkennen zu lassen.

p-Methoxyzimtsäureanisidid, Schmp. 184°, aus dem Säurechlorid und p-Anisidin dargestellt, keine fl. Kr.

p-Methoxyzimtsäuretoluidid, Schmp. 161°, entsteht aus dem Säurechlorid und p-Toluidin, keine fl. Kr.

p-Methoxyzimtsäure-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 165—303°, fl. Kr., dargestellt aus dem Säurechlorid und p-Anisolazophenol bei Gegenwart von Pyridin.

Allo-p-Methoxyzimtsäure-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 157,5—295°, fl. Kr., wird aus dem Allosäurechlorid und p-Anisolazophenol bei Anwesenheit von Pyridin hergestellt.

p-Äthoxybenzaldehyd, Sp. 255—256°, gelbl. Oel, durch Erhitzen einer alkohol. Lösung von p-Oxybenzaldehyd mit KOH und Äthylbromid erhalten.

Semikarbazon des p-Äthoxybenzaldehyd, Schmp. 202° unter Zersetzung, keine fl. Kr.

p-Äthoxyzimtsäure, Schmp. 190—196°, fl. Kr., aus p-Äthoxybenzaldehyd, Na-acetat und Essigsäureanhydrid.

-methylester, Schmp. 68—69°, keine fl. Kr.

-äthylester, Schmp. 36°, keine fl. Kr.

-anisidid, Schmp. 179°, aus dem Säurechlorid und p-Anisidin, keine fl. Kr.

-toluidid, Schmp. 164°, aus dem Säurechlorid und p-Toluidin, keine fl. Kr.

-phenylhydrazid, Schmp. oberhalb 150° unter Zersetzung, keine fl. Kr.

-amid, Schmp. 195°, keine fl. Kr.

-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 179 bis 310°, fl. Kr.

Allo-p-Äthoxyzimtsäure, Schmp. 86°, keine fl. Kr., bildet sich bei 68 st. Belichten der Sodalösung von p-Äthoxyzimtsäure durch ultraviolettes Licht. Ausbeute: ca. 33 %.

-amid, Schmp. 118°, keine fl. Kr., entsteht, wenn die Ätherlösung von Allosäure mit PCl_5 gelinde erwärmt und in konz. Ammoniak gegossen wird.

-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 172 bis 284°, fl. Kr., dargestellt aus dem Allosäurechlorid und p-Anisolazophenol bei Gegenwart von Pyridin.

p-Propyloxybenzaldehyd, Sp. 268°, gelb. Oel, entsteht, wenn man eine alkohol. Lösung von p-Oxybenzaldehyd mit KOH und Propylbromid erhitzt.

Semikarbazon des p-Propyloxybenzaldehyd, Schmp. 177—179° unter Zersetzung, keine fl. Kr.

p-Propyloxyzimtsäure, Schmp. 166—182°, fl. Kr., aus p-Propyloxybenzaldehyd, Na-acetat und Essigsäureanhydrid.

-methylester, Schmp. 65°, keine fl. Kr.

-äthylester, Schmp. 37°, keine fl. Kr.

-anisidid, Schmp. 161°, keine fl. Kr., aus dem Säurechlorid und p-Anisidin.

-toluidid, Schmp. 166—167°, keine fl. Kr., aus dem Säurechlorid und p-Toluidin.

-amid, Schmp. 188—189°, keine fl. Kr.

Allo-p-Propyloxyzimtsäure, Schmp. 90—91°, keine fl. Kr., bildet sich nach 68st. Belichten der Sodalösung von p-Propyloxyzimtsäure durch ultraviolettes Licht. Ausbeute: ca. 33 %.

-amid, Schmp. 115°, keine fl. Kr., entsteht, wenn die Ätherlösung der Allosäure mit PCl_5 gelinde erwärmt, dann in konz. Ammoniak gegossen wird.

p-Butyloxybenzaldehyd, Sp. 285°, gelbl. Oel, dargestellt durch Kochen einer alkohol. Lösung von p-Oxybenzaldehyd mit KOH und n-Butylbromid.

p-Butyloxyzimtsäure, Schmp. 154—185/186°, fl. Kr., aus p-Butyloxybenzaldehyd, Na-acetat und Essigsäureanhydrid.

-methylester, Schmp. 77°, keine fl. Kr.

-äthylester, Schmp. 38°, keine fl. Kr.

-anisidid, Schmp. 148°, keine fl. Kr., aus dem Säurechlorid und p-Anisidin.

-toluidid, Schmp. 146/147°, keine fl. Kr., aus d. Säurechlorid und p-Toluidin.

-amid, Schmp. 184°, keine fl. Kr.

-(p-Anisolazophenyl)ester, Schmp. 177 bis 313°, fl. Kr.

Allo-p-Butyloxyzimtsäure, Schmp. 74°, keine fl. Kr., hergestellt durch 68st. Belichten einer Sodalösung

von p-Butyloxyzimtsäure mit ultraviol. Licht. Ausbeute: ca. 30 %.

-amid, Schmp. 110°, keine fl. Kr., bildet sich, wenn die Ätherlösung der Allosäure mit PCl_5 gelinde erwärmt, dann in konz. Ammoniak gegossen wird.

-anisidid, Schmp. 114°, keine fl. Kr., aus d. Allosäurechlorid und p-Anisidin.

-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 136 bis 280°, fl. Kr., dargestellt aus dem Allosäurechlorid und p-Anisolazophenol bei Gegenwart von Pyridin.

p-Isobutyloxybenzaldehyd, Sp. 258°, gelbl. Oel, hergestellt aus p-Oxybenzaldehyd, KOH und Isobutylbromid.

p-Isobutyloxyzimtsäure, Schmp. 159°, keine fl. Kr., aus p-Isobutyloxybenzaldehyd, Na-acetat und Essigsäureanhydrid.

p-Benzyloxybenzaldehyd, Schmp. 72°, bildet sich aus p-Oxybenzaldehyd, KOH und Benzylbromid.

p-Benzyloxyzimtsäure, Schmp. 199°, erhält man, wenn man p-Oxyzimtsäuremethylester mit KOH und Benzylbromid erhitzt und den entstandenen Ester verseift. Die Säure weist keine fl. Kr. auf.

p-Cetyloxybenzaldehyd, Schmp. 19°, aus p-Oxybenzaldehyd, KOH und Cetyljodid.

Phenylhydrazon des p-Cetyloxybenzaldehyd, Schmp. 89°, keine fl. Kr.

p-Cetyloxyzimtsäure, Schmp. 200—202° unter Zersetzung, keine fl. Kr., bildet sich, wenn man p-Oxyzimtsäuremethylester mit KOH und Cetyljodid erhitzt, darauf den Ester verseift.

Benzoesäure-(p-Anisolazophenyl)-ester, Schmp. 161—173°, fl. Kr., dargestellt aus Benzoylchlorid und p-Anisolazophenol bei Gegenwart von Pyridin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Adlers Erben G.m.b.H., Rats- u. Universitäts-Buchdruckerei, Rostock